

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021359

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

(21)Application number : 10-183795

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1998

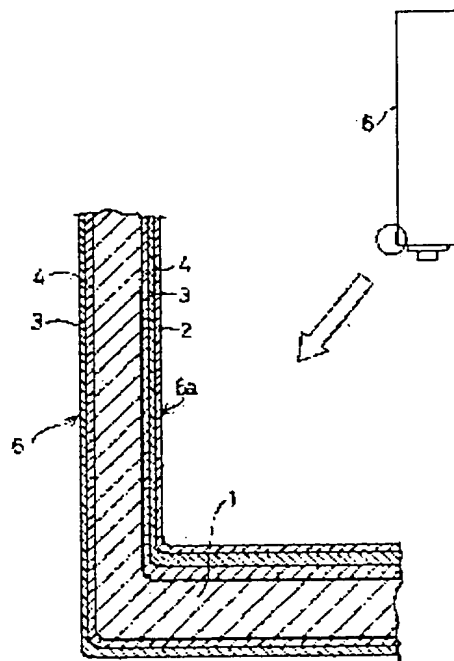
(72)Inventor : KITAOKA SUSUMU
IWASE AKIRA
UNO MASATOSHI
KOMENO HISASHI
IIDA MAMORU
SHIMIZU TAKASHI

(54) BATTERY CAN AND BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery can, by which a battery post-preservation characteristic can be improved, and a battery using it by increasing a battery can inside volume by means of a DI method and reducing battery contact resistance.

SOLUTION: In a battery can 6 using a DI method, a tin-nickel alloy layer 2 with a thickness of $0.05\text{--}0.30\text{ }\mu\text{m}$ is formed on the outermost surface of the can inner circumference side face, so that micro-cracks are generated on the can inside face. Consequently, surface roughness of the can inside face is increased, a battery internal resistance is reduced, and a battery post-preservation characteristic is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-21359

(P2000-21359A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 2/02

識別記号

F I

H 0 1 M 2/02

テ-マ-ト (参考)

C 5 H 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-183795

(22) 出願日

平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 北岡 進

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 岩瀬 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100080827

弁理士 石原 勝

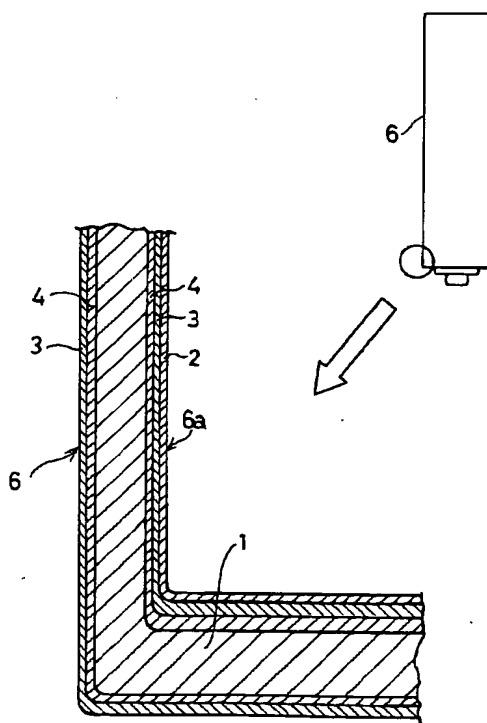
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池缶及びそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 「D I 工法」を用いて電池缶内容積を増加させ、さらに電池接触抵抗の低減を図り、電池保存後特性の向上を図ることのできる電池缶及びそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 「D I 工法」を用いた電池缶6において、缶内周側面の最表面に錫ニッケル合金層2を0.05 μ m~0.30 μ mの厚みで形成させることにより、缶内面にマイクロクラックが発生する。その結果缶内面表面粗度が増大し、電池内部抵抗が低減され、電池保存後特性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プレス機による深絞り工程によってカップ状中間製品を製作した後、シゴキダイスを用いたシゴキ工程によって前記カップ状中間製品から所定形状の電池缶を製作するD I工法によって製作された電池缶において、底厚より側厚が薄く、かつ底厚が0.2～0.7 mm、側厚が0.1～0.3 mmである有底金属缶であって、この有底金属缶は鋼板からなり、少なくとも缶内周側面の最表面に錫ニッケル合金層が0.05～0.30 μmの厚みで形成されていることを特徴とする電池缶。

【請求項2】 D I工法のシゴキ工程において、アルミコーティングを施した金型を用いたことを特徴とする請求項1記載の電池缶。

【請求項3】 機械的性質である加工性指標ランクホード値（r値）が1.0～1.2の鋼板材料を用いて有底金属缶が製作されたものである請求項1又は2記載の電池缶。

【請求項4】 D I工法のシゴキ工程において、水溶性潤滑剤を用いて有底金属缶が製作されたものである請求項1、2又は3記載の電池缶。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の電池缶に発電要素を収納してなる電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、D I工法を用いた電池缶及びそれを用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電池缶の製造方法としては、プレス機による深絞り工程を複数工程繰り返すことにより所定形状の電池缶を製作する工法（以下「絞り単独工法」と称す。）と、特開平5-89861号公報などで知られている、プレス機による深絞り工程によってカップ状中間*

*製品を製作した後、シゴキダイスを用いシゴキ工程によって前記カップ状中間製品から所定形状の電池缶を製作するD I工法（Draw and Ironing工法）が知られている。

【0003】「D I工法」は「絞り単独工法」に比較し、工程数の削減による生産性の向上、缶側周壁の肉厚減少による軽量化及び容量アップ、応力腐食の低減等の長所があり、その利用率が高まってきている。

【0004】従来の「D I工法」を用いた電池缶の製造方法は次のようである。

【0005】例えば板厚0.4 mmの鋼板に両面ニッケルメッキを1～5 μm厚で施し、その後耐食性を高める為に焼鈍を行った材料を、先ず深絞り工程でカップ状中間製品に成形し、その後、シゴキ工程で側周部のシゴキ板厚を0.2 mmまで薄くした電池缶を製造する。シゴキ工程では通常チタンナイトライド及びチタンカーバイドの表面処理を行った超硬の金型を使用している。これは、ニッケルメッキ鋼板と金型の滑り性を高めるために行っている。使用する鋼板としては、機械的性質の加工性指標ランクホード値（r値）で1.2を超える材料を使用している。

【0006】これは、深絞り用の鋼板を用いることにより、缶ちぎれを起こさずに製缶する為である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが上記従来の「D I工法」で電池缶を製造すると、シゴキ工程によって缶側面の板厚が薄くなるので内容積が大きくなる長所はあるが、逆に、シゴキ工程時に電池缶表面をシゴクので缶表面が平滑化し、電池内の活物質との接触面積が少なくなり、電池内部抵抗が高くなり、その結果電池特性が劣るという短所がある。その1例を表1に示す。

【0008】

【表1】

	「絞り単独工法」	「D I工法」
内容積	100	102
表面粗度（Ra）	0.5 μm	0.1 μm

【0009】電池特性は特に、電池を組立ててから時間が経過した後使用する場合の保存後特性で顕著に表われる。これは電池保存時に、活物質が膨張して、缶表面との接触が不均一となる為に発生する。これに対して「絞り単独工法」で製缶された缶は、表面が粗面な為電池を保存しても活物質が缶に食らいつき接触抵抗の上昇を押さえられるのでこのような問題は発生しない。しかし、シゴキ工程が無いので缶側厚が薄くできないので絶対的な活物質の量は少ないという欠点がある。

【0010】本発明は「D I工法」を用いて電池缶内容積を増加させることができるとともに、シゴキ工程を行っても缶表面が粗面であるようにし、これにより缶内面表面粗度が増加し、缶と電池活物質との接触が高まり、内部抵抗が低減され、電池保存後特性の向上を図ること

ができる電池缶を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、プレス機による深絞り工程によってカップ状中間製品を製作した後、シゴキダイスを用いたシゴキ工程によって前記カップ状中間製品から所定形状の電池缶を製作するD I工法によって製作された電池缶において、底厚より側厚が薄く、かつ底厚が0.2～0.7 mm、側厚が0.1～0.3 mmである有底金属缶であって、この有底金属缶は鋼板からなり、少なくとも缶内周側面の最表面に錫ニッケル合金層が0.05～0.30 μmの厚みで形成されていることを特徴とする。

【0012】本発明では、最表面に錫ニッケル合金層を形成した鋼板を用い、「D I工法」を行うことにより、

缶内周側面の錫ニッケル合金層を $0.05\mu\text{m}\sim 0.30\mu\text{m}$ の厚みに形成している。その際、電池缶を製缶するシゴキ率を考慮して鋼板での錫ニッケル合金層の厚みの調整を行うことが重要である。

【0013】本発明で、鋼板の最表面に錫ニッケル合金層を形成した理由として、接触抵抗が低い、融点が低い、耐薬品性に優れている等が挙げられる。

【0014】特に最表面に錫ニッケル合金層という金属間化合物を生成させることで鋼板表面硬度が高硬度化し、その鋼板を「D I 工法」で形成することにより、製缶方向と垂直方向にマイクロクラックが発生する。その結果缶内面積が増加し、低内部抵抗の電池を得ることができる。

【0015】「D I 工法」を用いて製缶した電池缶内周側面の最表面の錫ニッケル合金層の厚みはグロー放電発光分光分析等により、測定することができる。

【0016】図3の構成図に示したように、例えば製缶後の電池缶6の内周側面6aは、最表面の錫ニッケル合金層2が $0.20\mu\text{m}$ 、純ニッケル層3が $0.50\mu\text{m}$ 、鉄ニッケル層4が $0.55\mu\text{m}$ となる。このように製缶された電池缶の表面は、図4に示されたように缶内周側面6aにマイクロクラックが発生して缶粗度は図5に示す従来の電池缶内周側面に比べて粗面化していることが解る。このマイクロクラックの発生により表面積が増大し、電池内部抵抗が低減される。

【0017】電池缶内周側面にマイクロクラックが発生するメカニズムは次のとおりである。すなわち鋼板の上にニッケルメッキ、次いで錫メッキを施した後、鋼板を焼鈍することにより、錫ニッケル合金層が形成され、金属間化合物の影響で鋼板表面が高硬度化し、それを「D I 工法」を用いて製缶することでマイクロクラックが発生する。

【0018】缶内周側面の最表面の錫ニッケル合金層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合は、マイクロクラックの発生量が少なく電池特性の向上幅が少ない為、不適切である。逆に前記厚みが $0.30\mu\text{m}$ を超える場合は、鋼板表面硬度が高硬度化して製缶時に缶ちぎれが発生して、D I 工法の製缶が不可能である。

【0019】本発明では鋼板の板厚、換言すれば製缶後の電池缶の底厚を $0.2\text{mm}\sim 0.7\text{mm}$ の範囲としている。板厚が 0.2mm 未満であると製缶後の底部強度が低下して端子としての役割に支障をきたす恐れがある。又、安全性についてもアルカリ乾電池において電池を過放電した際に、合剤の膨れ等により底部が破断する現象、或いはスポット溶接時に穴があく等の不良が発生するので好ましくない。

【0020】逆に、前記板厚が 0.7mm を超える鋼板を用いると缶側周部の板厚を薄くするのにシゴキダイスが数多く必要となり、製缶に不適切となる。

【0021】本発明では製缶後の電池缶の側厚を 0.1

$\text{mm}\sim 0.3\text{mm}$ の範囲としている。側厚が 0.1mm 未満であると側面の強度が弱く又同時に封口部の強度も弱いので安全上問題がある。逆に側厚が 0.3mm を超えると内容積の充填量の低下になり、「D I 工法」のメリットがなくなる。

【0022】本発明において、製缶時にアルミナコーティングの金型を使用すると好適である。その理由は錫ニッケル合金層との滑り性を合わせる為である。従来用いていたチタンカーバイト、チタンナイトライトでは、滑り性が悪い為に製缶時に缶ちぎれが発生する場合がある。

【0023】本発明において、製缶時に水溶性潤滑剤を用いると好適である。その理由は、「D I 工法」により、缶内面にマイクロクラックが発生し、そのマイクロクラック内に製缶時に使用する油分が残らないようにするためである。マイクロクラック内に油分が残ると抵抗の上昇が発生する。例えば水溶性潤滑剤として、塩素系潤滑剤などを用いれば、洗浄工程において、溶剤を使用せずにお湯を用いることにより、湯分を落とすことができる。

【0024】また本発明において、機械的性質の加工性指標ランクホード値(r値)が1.0から1.2の材料を用いると好適である。従来は、機械的性質の加工性指標ランクホード値(r値)が1.2を超えるものを用いていたが錫ニッケル合金層を最表面に形成した鋼板を用いると従来品より加工性が良いので、r値が1.0～1.2のものを用いることができる。r値が1.0未満だとカップ製缶途中にアール部が破断してしまい製造できず、又r値が1.2を超えると相対的にカップ耳部(カップ壁縁部の最大高さと最低高さの高低差)が大きくなり、その後「D I 工法」を行うことにより、耳部が助長され、パンチから缶を取り外す際カップ壁縁部の最大高さ部に力が集中する為、その部分がちぎれ、屑が金型内に入り打痕が発生する。

【0025】以上のことにより、「D I 工法」を用いた電池缶において、缶内面積を増加し、缶と電池活物質との接触を高め、電池内部抵抗が低減され、電池保存後特性の向上を図ることができる。

【0026】上記構成の電池缶に発電素子を収納して電池とすると、上記特性を有する電池となる。例えば、正極合剤の集電体の役目も果たすアルカリマンガン乾電池の電池缶として、上記電池缶を用いる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を実施例に基いて以下説明する。

【0028】(実施例1)電池缶素材として、厚さ 0.4mm の鋼板1の両面に各々厚さ $2.5\mu\text{m}$ のニッケルメッキを施し、缶内面に相当する側にのみさらに錫メッキを $0.2\mu\text{m}$ の厚さで施し、合金層を形成させる為にバッチ焼鈍工程を行う。その際の鋼板断面の構成図は、

図1に示す通り、錫は熱処理を行うことにより、ニッケル面に拡散し、錫ニッケル合金層2となりその厚みは $0.40\mu\text{m}$ となる。その下の純ニッケル層3の厚みは、 $1.2\mu\text{m}$ 、最下層の鉄ニッケル合金層4の厚みは、 $1.1\mu\text{m}$ となっている。このように製造された電池缶素材をフープ材としてプレス機に供給し、プレス機において周知の深絞り工程で、電池缶素材を所定形状に打抜き、深絞りを行うことで、図2に示すようなカップ状中間製品5を得る。この際カップ状中間製品5の底部と側周部における肉厚、錫ニッケル合金層の厚み、純ニッケル層の厚み、鉄ニッケル合金層の厚みは、前記電池缶素材のそれと基本的には同一である。

【0029】次に、図2に示す絞り兼シゴキ機を用いてカップ状中間製品5に、1段の深絞り加工と3段のシゴキ加工を一挙に施して、図3に示す側厚を 0.2mm まで薄くした電池缶6を製作する。この絞り兼シゴキ機は、パンチ7、絞りダイス8、シゴキダイス9、ストリッパー10等を備えている。

【0030】元厚 0.4mm から側厚 0.2mm まで50%シゴいたことにより、図3に示す缶内周側面の錫ニッケル合金層2の厚みは $0.20\mu\text{m}$ となる。その下の純ニッケル層3の厚みは $0.6\mu\text{m}$ 、最下層の鉄ニッケル合金層4の厚みは $0.55\mu\text{m}$ となっている。

【0031】以上のように製缶された電池缶を用い図6*

*に示す単3形アルカリ乾電池を試作し評価を行った。図6において、6は電池缶で、その中へ二酸化マンガと黒鉛からなる円筒状に成型された正極合剤11を挿入加圧して、セパレータ12を正極合剤11の中空部に挿入し、その内側に電解液と、か性カリ、粘性物質及び亜鉛粉末からなる負極ゲル状物質13とを注入し、破裂防止機構を備える封口体14の中央部に負極集電体15と負極端子底板16を一体化した部品をワッシャー17を間に入れ圧入した物を電池缶6開口部付近に円周状に設けた溝上に乗せ、電池缶6の開口部が封口体14の嵌合部に強く密着するようにして封口し、最後に電池外周部に外装ラベル18を巻いて電池を構成した。

【0032】以上のように構成した電池の評価として、電池組立直後に放電する初度放電と保存後特性の加速評価である保存後放電を行った。保存特性は、加速評価として、 60°C の恒温層中に1ヶ月電池を保存しておきその後室温(20°C)に戻して室温中で放電させる評価法である。放電試験としては 1500mA の定電流で連続放電を行い 0.9V までの放電持続時間の評価を行い、指数化したもので比較を行った。従来品についてはそれぞれ100とした。

【0033】以下に、電池特性の一覧を表2に示す。

【0034】

【表2】

電池特性(指数)	従来品	本発明品
初度放電	100	105
保存後放電(60°C 1ヶ月)	100	300

【0035】表2の結果を見て解るように本発明品の電池缶を用いたアルカリ乾電池は、従来品(100)に比較し、初度放電において105、保存後放電で300と著しく特性改良を図ることができた。

【0036】(実施例2)電池缶素材として、以下の3種類の試作を行ない電池評価を行った。厚さ 0.4mm の鋼板1の両面に各々厚さ $2.5\mu\text{m}$ のニッケルメッキを施し、缶内面に相当する側のみにさらに錫メッキを $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.30\mu\text{m}$ の厚みで施し、合金層を形成させる為にバッチ焼鈍工程を行う。その際の鋼板断面の構成図は、図1に示す通り、錫は熱処理を行うことにより、ニッケル面に拡散し、錫ニッケル合金層2となりその厚みはそれぞれ $0.06\mu\text{m}$ 、 $0.10\mu\text{m}$ 、 $0.60\mu\text{m}$ となる。その下の純ニッケル層3の厚みは $1.55\mu\text{m}$ 、 $1.40\mu\text{m}$ 、 $0.87\mu\text{m}$ 、最下層の鉄ニッケル合金層4の厚みは $1.10\mu\text{m}$ 、 $1.10\mu\text{m}$ 、 $1.10\mu\text{m}$ となっている。このように製造された電池缶素材を用い実施例1と同様の方法で製缶を行った。

【0037】元厚 0.4mm から側厚 0.2mm まで50%シゴいたことにより、図3の缶内周側面の錫ニッケル合金層2の厚みは $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.30\mu\text{m}$ となる。その下の純ニッケル層3の厚みは0、

$78\mu\text{m}$ 、 $0.70\mu\text{m}$ 、 $0.44\mu\text{m}$ 、最下層の鉄ニッケル合金層4の厚みは、 $0.55\mu\text{m}$ 、 $0.55\mu\text{m}$ 、 $0.55\mu\text{m}$ となっている。

【0038】以上のように製缶された電池缶を用い実施例1同様の電池組立方法で電池を作成し評価を行った。

【0039】図7の電池保存後特性の一覧結果を見て解るように缶内周側面の最表面にある錫ニッケル合金層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ 未満の $0.03\mu\text{m}$ だと、従来品(100)に対して105と放電特性の改良を十分に図ることができない。また、前記錫ニッケル合金層の厚みが $0.30\mu\text{m}$ でも従来品(100)に対して310であり、特性は横ばいである。前記錫ニッケル合金層の厚みが $0.30\mu\text{m}$ を超えた電池缶を試作したところ、製缶時に缶ちぎれが発生し、製缶不可能であった。

【0040】なお上記実施例では、合金層を形成する為にバッチ焼鈍を用いたが連続焼鈍やバッチ焼鈍プラス連続焼鈍を行った場合においても同様の効果を得ることができる。

【0041】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、缶内面粗度を増加させることにより、内部抵抗を低減させ、電池保存後特性の向上を図ることのできる電池缶および電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施形態に用いた電池缶素材の断面構成図。

【図 2】「D I 工法」を示す概略断面図。

【図 3】本発明の実施形態における電池缶の断面構成図。

【図 4】その電池缶内周側面の表面走査電子顕微鏡により得られた表面図。

【図 5】従来の電池缶における内周側面の表面走査電子顕微鏡により得られた表面図。

【図 6】アルカリ乾電池を示す一部切欠き断面図。

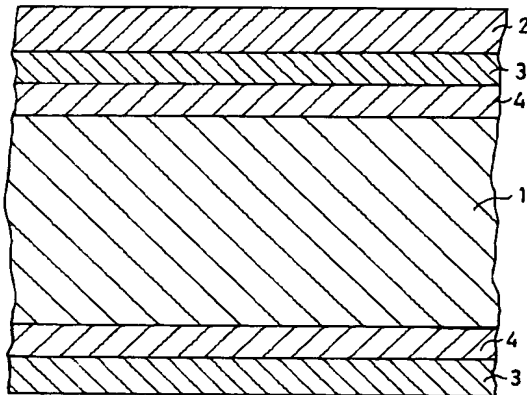
【図 7】電池保存特性を示すグラフ。

【符号の説明】

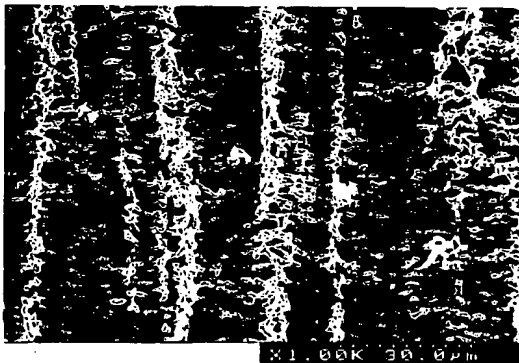
- 1 鋼板
- 2 錫ニッケル合金層
- 3 純ニッケル層

- 4 鉄ニッケル合金層
- 5 カップ状中間製品
- 6 電池缶
- 7 パンチ
- 8 絞りダイス
- 9 シゴキダイス
- 10 ストリッパー
- 11 正極合剤
- 12 セパレータ
- 13 負極ゲル状物質
- 14 封口体
- 15 負極集電体
- 16 負極端子底板
- 17 ワッシャー
- 18 外装ラベル

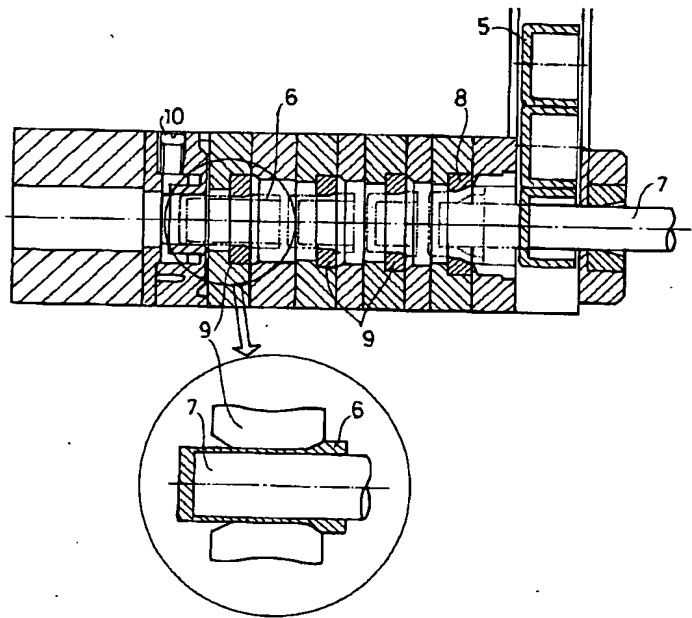
【図 1】



【図 4】



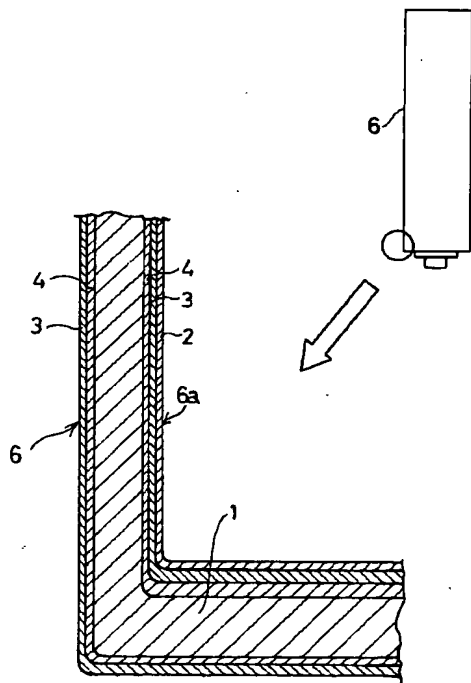
【図 2】



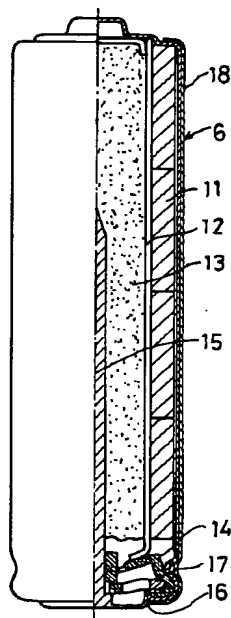
【図 5】



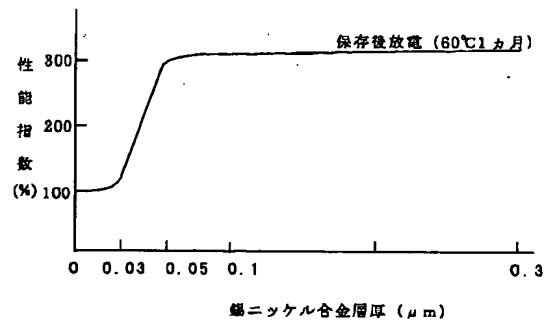
【図3】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 羽野 正敏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 米野 永
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 飯田 守
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 清水 隆士
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA03 AA04 CC06 DD01 DD18
DD26 KK00 KK01